

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ НА СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ BaTiO_3 , ЛЕГИРОВАННОЙ ЛАНТАНОМ**Шут В.Н., Трубловский В.Л., Бобров В.П., Медведева Ю.В., Ильющенко Д.А.***Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
Витебский государственный университет имени П.М. Машерова, Витебск,
Беларусь**ОАО ВЗРД «Монолит»
e-mail: shut@vitebsk.by*

Благодаря своим высоким диэлектрическим и сегнетоэлектрическим свойствам керамические материалы на основе титана бария (BaTiO_3) широко применяются при изготовлении конденсаторов, элементов памяти, пьезоэлектрических преобразователей, терморезисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления [1]. Для модификации свойств керамики в зависимости от конкретных требований используют различные примеси. Титанат бария (ТБ) имеет перовскитную структуру, с общим обозначением ABO_3 . Ионы бария Ba^{2+} локализованы в углах элементарной ячейки, кислород занимает центры граней, образуя октаэдрическую конфигурацию. В центре кислородного октаэдра размещается титан. Катион Ti^{4+} имеет некоторую свободу перемещения внутри октаэдрической поры, так как ионный диаметр Ti^{4+} меньше расстояний между кислородными ионами. При легировании, ионы бария могут быть замещены на одно, два и тривалентные катионы; ионы титана – на два, три, четыре или пентавалентные элементы [2]. Это открывает огромные возможности по управлению свойствами соединений на основе титаната бария за счет частичного или полного замещения элементов кристаллической решетки при различном сочетании легирующих примесей. Кроме валентности примесных ионов, важную роль играет положение, в которую они внедряются в решетку. Занимаемое положение главным образом зависит от соотношения ионных радиусов примеси и замещаемого базового элемента, а также от стехиометрии (соотношения Ba/Ti), концентрации, условий синтеза.

Среди гетеровалентных примесей достаточно часто используют лантан La. В перовскитной структуре координационное число (Ba^{2+}) равно 12, (Ti^{4+}) – 6, а радиусы ионов составляют $\text{Ba}^{2+}(12) = 1,61(\text{\AA})$, $\text{Ti}^{4+}(6) = 0,61\text{\AA}$. Радиусы ионов лантана составляют: $\text{La}(12) = 1,36(\text{\AA})$ и $\text{La}(6) = 1,03(\text{\AA})$. Поэтому лантан занимает позицию бария. При гетеровалентном замещении бария компенсация заряда зависит от концентрации вводимого лантана. При малых концентрациях избыточный положительный заряд компенсируется свободными электронами, а при больших ($>1/5$ мол.%) – за счет образования отрицательно заряженных вакансий по титану. В первом случае образуется полупроводниковая керамика, обладающая эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления, во-втором – зернограничная диэлектрическая керамика. Таким образом легирование приводит к изменениям как в А-подрешетке, так и в сегнетоактивной В-подрешетке. Поэтому введение ионов лантана в структуру ТБ существенно смещает температуру Кюри ($\sim 24^\circ\text{C}/\text{мол}\%$), размывает фазовый переход. При концентрациях $\text{La} > 4$ мол.% могут проявляться релаксационные явления, связанные с образованием кластеров из ионов лантана и титановых вакансий. Не смотря на достаточно большой объем работ, многие аспекты явлений, происходящих в таких материалах, остаются не ясными. В частности не было проведено последовательного исследования по влиянию стехиометрии на свойства керамики. В данной работе представлены результаты исследования влияния соотношения Ba/Ti на структуру и электрофизические характеристики керамики BaLaTiO_3 .

Методика получения образцов. В качестве исходных компонентов для приготовления образцов использовались порошки титаната бария фирмы Fuji (Япония) с исходным соотношением $Ba/Ti \approx 1.0025$, содержанием свободного BaO - 1.53%, средним размером частиц ≈ 0.5 мкм. Для корректировки Ba/Ti в сторону увеличения применяли $BaCl_2$, который при помоле осаждали углекислым аммонием. Для корректировки Ba/Ti в сторону уменьшения применяли TiO_2 со средним размером частиц ≈ 1 мкм. Помол и перемешивание производили в капролоновых барабанах с циркониевыми мелющими телами в течение 8 часов в водной среде. После перемешивания шихту обезвоживали и сушили. Затем производили термообработку в камерной печи при $T_{max} = 970^\circ C$ в течение 1 часа. Было получено три состава порошков ТБ со следующими соотношениями Ba/Ti : 0.996; 1.001; 1.005.

Из полученных порошков готовили составы в соответствии с формулой:

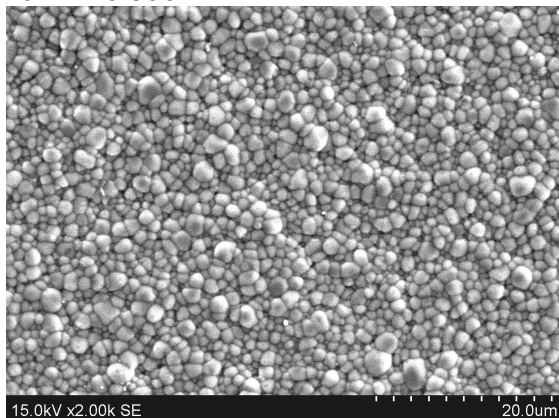


Лантан вводился в форме водного раствора $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (марки ХЧ ТУ 6-09-4676-83, содержание основного компонента 99.3%). Для осаждения нитрата лантана в суспензию вводили карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$. Из полученного порошка прессовали заготовки диаметром 17.0 мм толщиной 1.15 мм при давлении 1400 кг/см^2 .

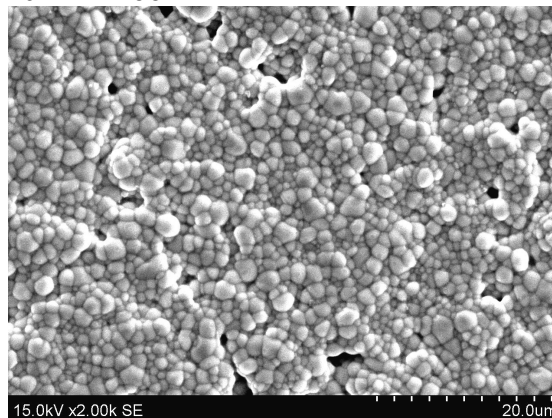
При спекании образцов использовали двухстадийный режим термообработки [3]. С целью получения мелкозернистой структуры проводился быстрый нагрев образцов до $T_1=1350^\circ C$ (время выдержки $t_1=6$ мин), затем температура снижалась до более низких значений $T_2=1270^\circ C$. Спекание при T_2 производили в течение 4 ч.

Результаты их обсуждения. Микроструктура образцов $Ba_{0.95}La_{0.05}Ti_{1\pm\delta}O_3$, полученных из порошков с различной стехиометрией, приведена на рисунке 1.

$Ba/Ti = 0.996$



$Ba/Ti = 1.001$



$Ba/Ti = 1.005$

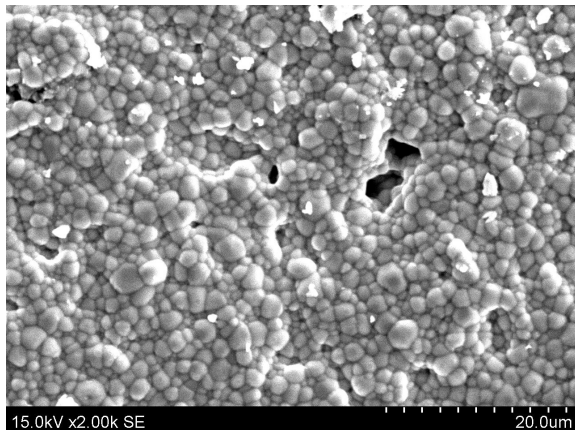


Рисунок 1- Микроструктура образцов $Ba_{0.95}La_{0.05}Ti_{1\pm\delta}O_3$, полученных из порошков с различной стехиометрией:

- 1- $Ba/Ti = 0.996$;
- 2 - $Ba/Ti = 1.001$;
- 3 - $Ba/Ti = 1.005$

Видно, что все образцы имеют достаточно однородную микроструктуру со средним размером зерен $d = 1\text{--}3$ мкм. Формирование мелкозернистой структуры характерно для керамики ТБ, легированной лантаном. При больших концентрациях примеси (5 мол.%), а также из-за сегрегационных процессов, часть La может выделяться на границах зерен с образованием при синтезе дополнительных фаз, которые препятствуют росту кристаллитов. Кроме того, развитие микроструктуры затормаживается при использовании двухстадийных режимов термообработки.

Дифрактограммы исследуемых образцов приведены на рисунке 2. Кристаллическая структура соответствует кубической фазе. Керамика, полученная из порошков с соотношением $Ba/Ti = 1.005$, практически однофазна. На рентгеновских спектрах других образцов регистрируются добавочные фазы. С отклонением от стехиометрии в сторону обогащения барием размер элементарной ячейки незначительно уменьшается (рентгеновские пики смещаются в сторону больших углов).

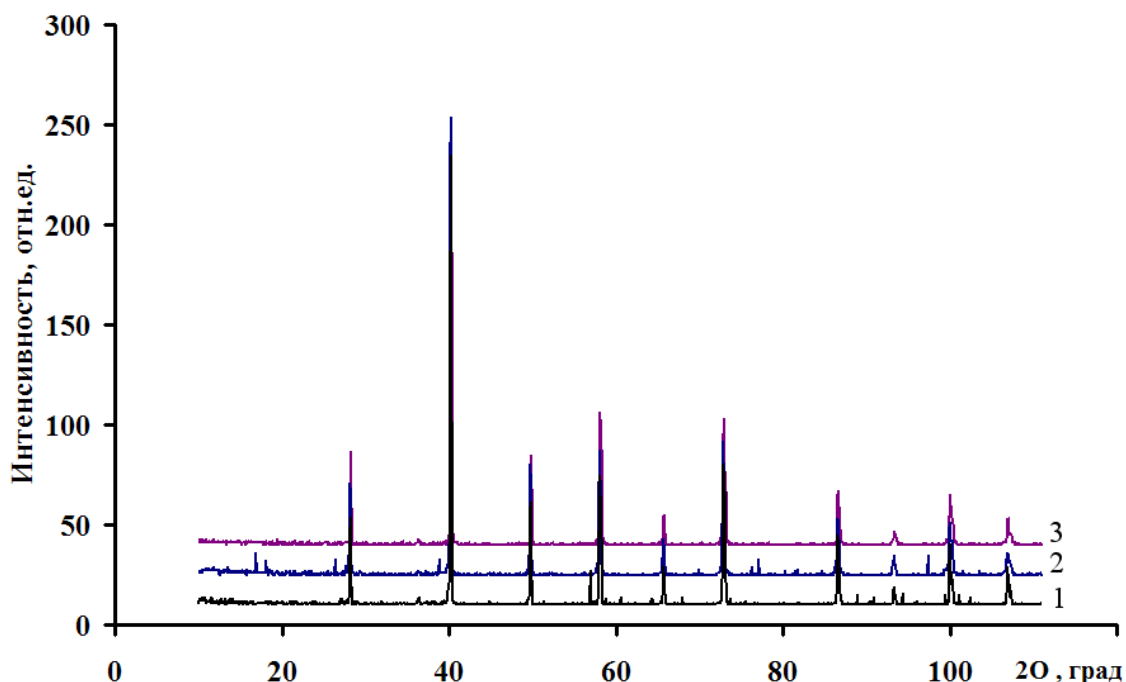


Рисунок 2 - Дифрактограммы керамики $Ba_{0.95}La_{0.05}Ti_{1\pm\delta}O_3$, полученной из порошков с различной стехиометрией: 1- $Ba/Ti = 0.996$; 2 - $Ba/Ti = 1.001$; 3 - $Ba/Ti = 1.005$

На рис. 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ керамики с различной стехиометрией. С увеличением содержания титана температура фазового перехода достаточно значительно снижается (более, чем на 10 градусов). Однако при этом, диэлектрическая проницаемость в окрестности температуры Кюри ϵ_m максимальна. Это достаточно парадоксальный результат. На температуру ФП перовскитных структур могут влиять следующие факторы: размерные эффекты и внутренние напряжения, связанные с фазовым переходом [4]; наличие добавочных фаз; положение, которое занимает примесь в решетке материала. Последний фактор можно исключить из рассмотрения, поскольку радиус иона лантана больше октаэдрической поры ТБ – La замещает позицию Ba. Размерные эффекты, связанные с фазовым переходом, могут сказываться на параметрах ячейки и температуре ФП при размерах зерна керамики менее 1 мкм. В нашем случае размер зерна составлял 1-3 мкм. Образование дополнительных фаз может приводить к возникновению больших внутренних напряжений (до 400 МПа) из-за разности температурных коэффициентов расширения [5]. По-видимому, этот фактор играет ключевую роль в смещении температуры Кюри в нашем случае.

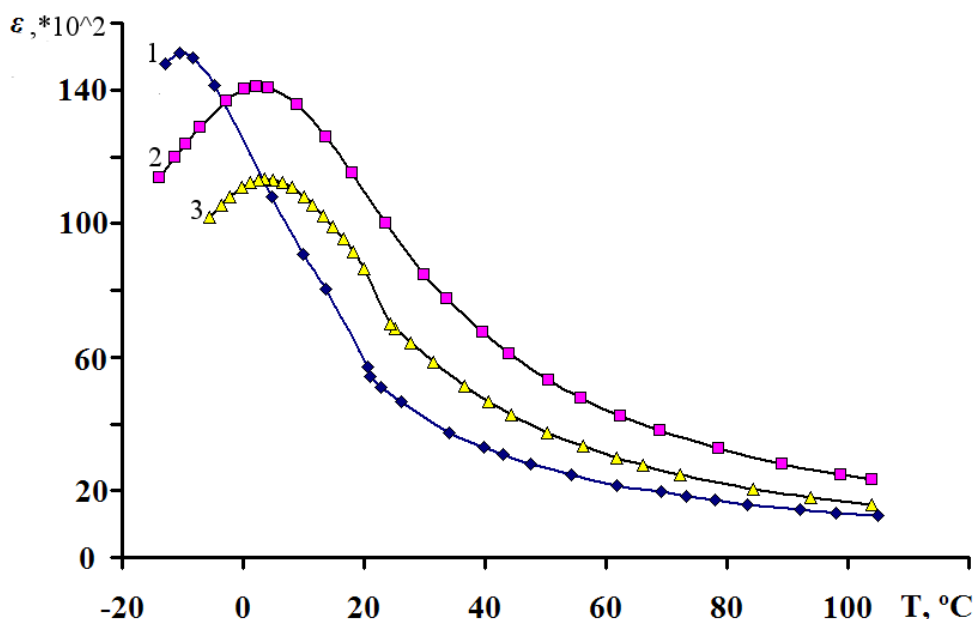


Рисунок 3- Температурные зависимости керамики $Ba_{0.95}La_{0.05}Ti_{1\pm\delta}O_3$:
1- $Ba/Ti = 0.996$; 2 - $Ba/Ti = 1.001$; 3 - $Ba/Ti = 1.005$

Образцы, обогащенные титаном ($Ba/Ti = 0.996$), не смотря на присутствие избыточных фаз, характеризуются наиболее развитым фазовым переходом. Это обусловлено тем, что согласно SEM изображениям, керамика этого состава имеет наиболее однородную, крупнокристаллическую, безпористую микроструктуру.

Таким образом, экспериментально доказано, что стехиометрия исходных порошков оказывает значительное влияние на фазовые переходы в керамике титаната бария, легированной лантаном (температуру Кюри, значение диэлектрической проницаемости).

Список литературы:

1. Electroceramics: Materials, Properties, Applications. 2nd Edition. Edited by A. J. Moulson and J. M. Herbert. 2003 John Wiley & Sons, 557 p.
2. M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova Influence of foreign ions on the crystal structure of $BaTiO_3$. J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20, N. 12. P. 1997–2007.
3. V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky, D.A. Il'yuschenko, I.O. Troyanchuk. Dielectric characteristics of $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ceramics with submicron grain size. Ferroelectrics. 2014, V. 460, P.11–17.
4. Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. Teresa Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics. PHYSICAL REVIEW B 70, 024107 (2004).
5. Jung-Kun Lee, Kug-Sun Hong, Jin-Wook Jang. Roles of Ba/Ti Ratios in the Dielectric Properties of $BaTiO_3$ Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 84 [9] 2001–2006 (2001).